

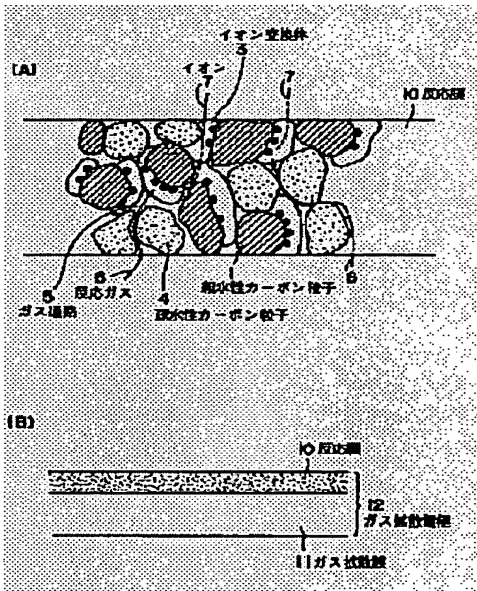
MANUFACTURE OF REACTING FILM AND MANUFACTURE OF ELECTROCHEMICAL CELL

Patent number: JP5109419  
Publication date: 1993-04-30  
Inventor: FURUYA CHOICHI; ICHIKAWA KUNINOBU; WADA KO  
Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
Classification:  
- International: C25B11/04; C25B11/06; H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/10  
- european:  
Application number: JP19910266383 19911015  
Priority number(s): JP19910266383 19911015

Report a data error here

Abstract of JP5109419

PURPOSE:To easily manufacture a reacting film and an electro-chemical cell capable of improving the efficiency of a battery reaction such as a solid polymer electrolytic film fuel cell. CONSTITUTION:A mixture of PTFE particles, hydrophobic carbon particles, ETFE particles, and hydrophilic carbon particles with catalyst particles is formed into a sheet and graft-polymerized, whereby the ETFE particles are formed into an ion exchange film. Thus, a reacting film 10 having a three-phase band in which three of the hydrophilic carbon particles 1, a Pt 2, and an ion exchange body 3 are coexistent and a gas passage 5 formed therein is manufactured, and it is usable as a gas diffusing electrode or an electrochemical cell.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-109419

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
C 2 5 B 11/04	Z	8414-4K		
11/06	Z	8414-4K		
H 0 1 M 4/86	B	7308-4K		
4/88	Z	7308-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-266383

(22)出願日 平成3年(1991)10月15日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 古屋 長一

山梨県甲府市大手2丁目4番地3-31号

(72)発明者 市川 国延

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

(72)発明者 和田 香

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

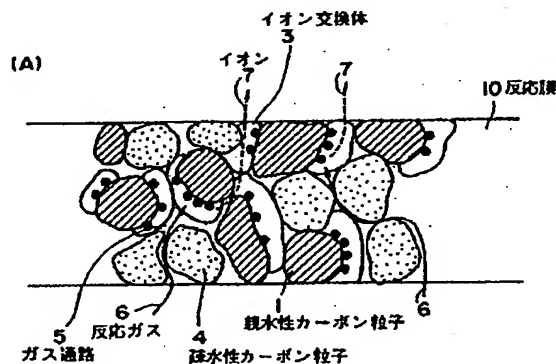
(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 反応膜の製造方法及び電気化学セルの製造方法

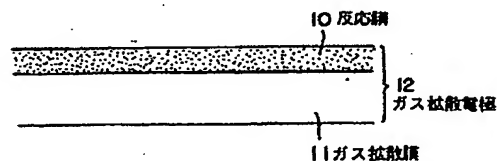
## (57)【要約】

【目的】 固体高分子電解質膜燃料電池等の電池反応の効率を向上することができる反応膜及び電気化学セルを簡易に製造する。

【構成】 PTFE粒子、疎水性カーボン粒子、ETFE粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状とし、グラフト重合することによりETFE粒子をイオン交換膜化する。これにより、親水性カーボン粒子1、Pt2、イオン交換体3の三者が共存する三相帯が形成されると共に、ガス通路5が形成された反応膜10が製造され、ガス拡散電極や電気化学セルとして使用できる。



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリテトラフルオロエチレン粒子、疎水性カーボン粒子、ポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状とした後、グラフト重合によりポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体をイオン交換膜化して反応層を形成することを特徴とする反応膜の製造方法。

【請求項2】 ポリテトラフルオロエチレン粒子、疎水性カーボン粒子、ポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状としたものを2枚形成し、この2枚のシートでポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体シートを挟んでプレス接合して接合体とした後、グラフト重合によりポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体をイオン交換膜化してイオン交換膜を2枚の反応層で挟んだ電気化学セルとすることを特徴とする電気化学セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子膜燃料電池や水電解等に用いるガス拡散電極用の反応層及び電気化学セルの製造方法に関する。

## 【0002】

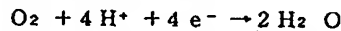
【従来の技術】 燃料電池は、資源の枯渇問題を有する化石燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギー機関と較べて非常に高くできる等の優れた特徴を持っているため、例えばビルディング単位や工場単位の比較的小型の発電プラントとして利用されている。近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に代えて作動するモータの電源として利用し、このモータにより車両等を駆動することが考えられている。この場合に重要なことは、反応によって生成する物質をできるだけ再利用することは当然のこととして、車載用であることから明らかなように、余り大きな出力は必要でないものの、全ての付帯設備と共に可能な限り小型であることが望ましく、このような点からイオン交換膜を使用する燃料電池、特に固体高分子電解型膜燃料電池が注目されている。

【0003】 ここで、一例として固体高分子電解質型燃料電池本体の基本構造を図3を参照しながら説明する。同図に示すように、電池本体01は固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bが接合されることにより構成されている。そしてこの接合体は、固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bを合せた後、ホットプレス等することにより製造される。また、ガス拡散電極03A、03Bはそれぞれ反応膜04A、04B及びガス拡散膜05A、05Bが接合されたものであり、電解質膜02とは反応膜04A、04Bの表面が接触している。したがって、電池反応は主

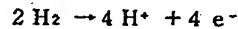
に電解質膜02と反応膜04A、04Bとの間の接触面で起こる。また、上記ガス拡散電極03Aの表面には、酸素供給溝06aを有するガスセパレータが、また他方のガス拡散電極03Bの表面には水素供給溝07aを有するガスセパレータ07がそれぞれ接合されており、酸素極と水素極を構成している。

【0004】 そして、酸素供給溝06a及び水素供給溝07aは酸素及び水素をそれぞれ供給すると、酸素、水素は、各々のガス拡散膜05A、05Bを介して反応膜04A、04B側へ供給され、各反応膜04A、04Bと電解質膜02との界面で次のような反応が起こる。

反応膜04Aの界面：



反応膜04Bの界面：



ここで、 $4\text{H}^+$  は電解質膜02を通して水素極から酸素極へ流れるが、 $4\text{e}^-$  は負荷08を通して水素極から酸素極へ流れることになり、電気エネルギーが得られる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述したような燃料電池においては、固体高分子電解質膜02としては、ほとんどパーフルオロスルホン酸ポリマー膜（ナフィオン：デュポン社商品名）を用いなければならず、他のイオン交換膜の出現が望まれている。また、電池反応は反応膜04A、04Bと固体高分子電解質膜02との界面で起こるので、電池性能向上のため、両者の接触面積を向上するような工夫もなされている。しかし、未だ十分なものはなく、さらに電池性能の向上を図る技術が検討されている。

【0006】 本発明はこのような事情に鑑み、固体高分子電解質膜燃料電池等の電池反応の効率を向上することができ、ガス拡散電極用の反応層及び固体燃料電池等に用いることができる電気化学セルの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明に係る反応膜の製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン粒子、疎水性カーボン粒子、ポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状とした後、グラフト重合によりポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体をイオン交換膜化して反応層を形成することを特徴とし、また、本発明に係る電気化学セルの製造方法は、ポリテトラフルオロエチレン粒子、疎水性カーボン粒子、ポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状としたものを2枚形成し、この2枚のシートでポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体シートを挟んでプレス接合して接合体とした後、グラフト重合によりポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体をイオン

交換膜化してイオン交換膜を2枚の反応層で挟んだ電気化学セルとすることを特徴とする。

#### 【0008】

【作用】ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子、疎水性カーボン粒子、ポリエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)粒子及びPt等の触媒粒子付き親水性カーボン粒子の混合物をシート状とした後、グラフト重合すると、ETFEがイオン交換膜化され、反応膜が形成される。このように形成された反応膜では、疎水性カーボン粒子と、この疎水性カーボン粒子の疎水性の強化及びバインダーとして働くPTFE粒子とでガス通路が形成されると共に、親水性カーボン粒子と触媒粒子とイオン交換膜化したETFEとが共存する三相帯が形成される。かかる三相帯では、親水性カーボン粒子の導電材料とイオン交換膜と触媒粒子とが共存し、ここに原料ガスがガス通路を介して供給されるので、反応膜全体で電池反応が可能となる。したがって、かかる反応膜にガス拡散膜をプレス接合したガス拡散電極は、例えば固体高分子電解質燃料電池に用いるとその電池性能を向上することができる。なお、ここでガス拡散膜とは、通気性はあるが通水性は有さず導電性のあるものであれば特に限定されないが、一般に疎水性カーボン及びフッ素樹脂などの疎水性樹脂からなるものである。

【0009】一方、PTFE粒子、疎水性カーボン粒子、ETFE粒子及び触媒粒子付き親水性カーボン粒子をシート状にした後、この2枚のシートでETFEシートを挟んで接合体としてグラフト重合すると、ETFE粒子及びETFEシートがイオン交換膜化し、イオン交換膜シートの両側に上記反応層が接合した電気化学セルとなる。ここで、中央のイオン交換膜シートは例えばナフィオン(デュボン社商品名)と同じような作用をし、反応膜は上述した通りの作用をする。したがって、この電気化学セルの両側にガス拡散膜を接合すると、性能の良好な固体高分子電解質燃料電池等が形成される。

#### 【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0011】(実施例1) PTFEディスパーション及び疎水性カーボンブラックを混合したものと、Pt付き親水性カーボンブラック(粒子径450Å)及びETFEディスパーションを混合したものとを4:6の比で混合し、この混合物を約70μm程度の厚さのシートにした後、放射線を照射してグラフト重合によりETFEをイオン交換膜化する。ここで、ETFEの放射線グラフト重合は公知の方法(例えば、……参照)により行えばよく、これにより、イオン交換膜、触媒としてのPt及び導電性物質の三者が共存する三相帯を有する反応膜が形成される。

【0012】図1(A)に反応膜の断面を概念的に示す。図中、1は親水性カーボン粒子、2はPt、3はE

TFEがイオン交換膜化したイオン交換体、4は疎水性カーボン粒子を示す。ここで、親水性カーボン粒子1、Pt2及びイオン交換体3が共存している三相帯において電池反応が生じることになる。一方、疎水性カーボン粒子4は導電性物質の作用と共にガス通路5を形成する役割を果たす。なお、PTFEは疎水性カーボン4の疎水性の強化とバインダーとしての働きを受けもっている。したがって、このような反応膜10では、反応性ガス6はガス通路5を通過して三相帯に供給されて電池反応に供される。一方、反応で生成した例えばイオン7は導電性物質である親水性カーボン粒子1及び疎水性カーボン粒子4を介して外部へ送られる。そして、図1(B)に示すように、反応膜10とガス拡散膜11とを接合することにより、ガス拡散電極12が形成される。

【0013】(実施例2) 実施例1と同様に、PTFEディスパーション、疎水性カーボンブラック、Pt付き親水性カーボンブラック及びETFEディスパーションの混合物をシート状とする。このシート2枚で、ETFEシートを挟み、280℃、3hr乾燥し、その後380℃、2.00kg/cm<sup>2</sup>でプレス接合して接合体とし、これを実施例1と同様にグラフト重合することによりETFEをイオン交換膜化する。これにより、図2(A)に示すように、実施例1と同様な反応膜10A、10Bでイオン交換膜13を挟持した電気化学セル14が形成される。実際には、さらに、図2(B)に示すように、この電気化学セル14を2枚のガス拡散膜11A、11Bで挟み、プレス接合することにより、電気化学セル15とされる。かかる電気化学セル15は図3で示した固体高分子電解質燃料電池や水電解等に使用できるものである。

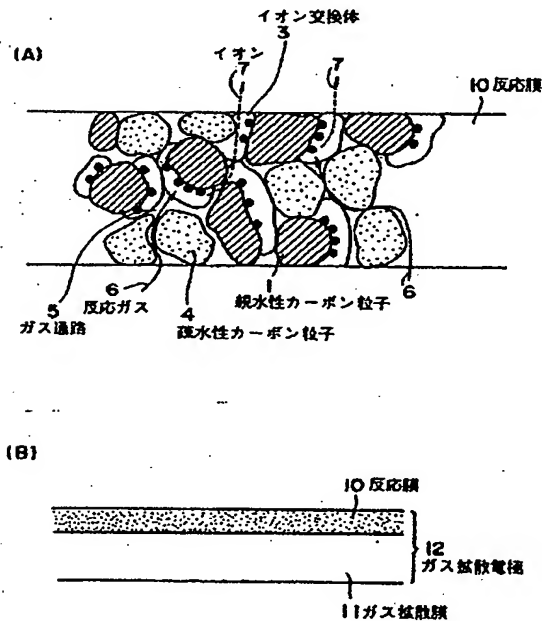
【0014】実施例1、2で使用したPTFEディスパーション及びETFEディスパーションは、粒子径0.2~0.4μmのPTFE又はETFEが界面活性剤を含む水からなる溶液に10重量%程度分散されたものであるが、PTFE粒子又はETFE粒子はこれに限定されるものではない。本発明方法で反応膜を形成する場合、PTFE粒子は疎水性カーボンに対して20~30重量%、ETFE粒子は親水性カーボン粒子に対して20~30重量%が好ましい。なお、実施例1、2では触媒として白金を担持した親水性カーボンブラックを用いたが、触媒粒子はこれに限定されず、白金の他、ロジウム、パラジウム、ルチニウム及びイリジウムなどの白金系金属、金、銀、並びにこれらの合金又は酸化物、さらには酸化鉛等の卑金属触媒を用いることができる。また、ガス拡散膜の例としては、例えば、平均粒子径420Åの疎水性カーボンブラックと平均粒子径0.3μmのPTFEとが7:3の比で含有されているものを挙げることができ、例えば各原料にソルベントナフサ、アルコール、水、炭化水素などの溶媒を混合した後、圧縮成形することにより得ることができる。

【0015】実施例の電気化学セル15を用いて、図3と同様な固体高分子電解質膜燃料電池を構成し、水素極に $H_2$ を $1\text{ kg/cm}^2$  G、酸素極に $O_2$ を $1\text{ kg/cm}^2$  Gで供給したところ、 $1\text{ A/cm}^2$ で $0.3\text{ V}$ を示し、ナフィオン（デュボン社商品名）を用いたときと同様な結果が得られた。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る反応膜の製造方法によると、触媒と電解質と導電性物質とが共存する三相帯を有する反応膜を容易に形成することができ、これにより電池反応の効率を著しく向上することができる。また、本発明に係る電気化学セルの製造方法によると、三相帯を有する反応膜が両側に接合したイオン交換膜が比較的容易に製造することができ、電池反応の効率の向上を図ることができる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の説明図である。

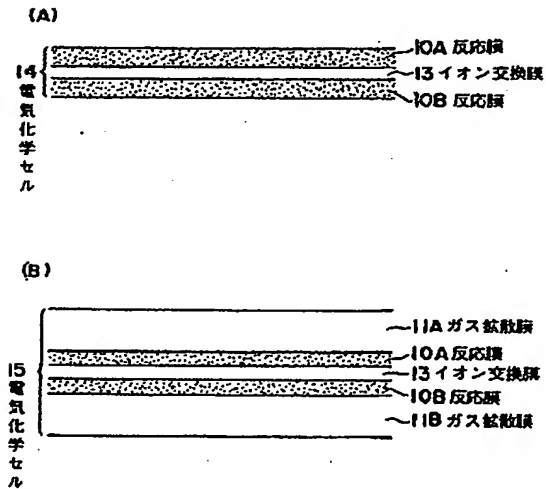
【図2】実施例2の説明図である。

【図3】固体高分子電解質膜燃料電池の一例を示す説明図である。

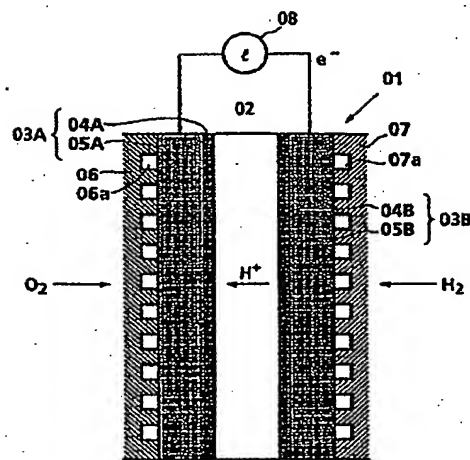
【符号の説明】

- 1 親水性カーボン粒子
- 2 Pt
- 3 イオン交換体
- 4 疎水性カーボン粒子
- 10, 10A, 10B 反応膜
- 11, 11A, 11B ガス拡散膜
- 12 ガス拡散電極
- 13 イオン交換膜
- 14, 15 電気化学セル

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 8/10

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所